

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005863

International filing date: 29 March 2005 (29.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-094567
Filing date: 29 March 2004 (29.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 26 May 2005 (26.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 9 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 9 4 5 6 7

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

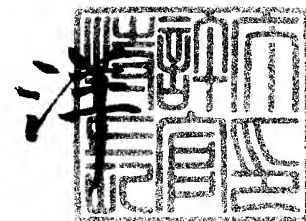
J P 2 0 0 4 - 0 9 4 5 6 7

出 願 人
Applicant(s): 電気化学工業株式会社

2 0 0 5 年 5 月 1 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願		
【整理番号】	A106720		
【あて先】	特許庁長官殿		
【国際特許分類】	C01B 21/072		
	C04B 35/58		
【発明者】			
【住所又は居所】	福岡県大牟田市新開町 1	電気化学工業株式会社	大牟田工場内
【氏名】	後藤 猛		
【発明者】			
【住所又は居所】	福岡県大牟田市新開町 1	電気化学工業株式会社	大牟田工場内
【氏名】	村田 弘		
【発明者】			
【住所又は居所】	福岡県大牟田市新開町 1	電気化学工業株式会社	大牟田工場内
【氏名】	市川 恒希		
【特許出願人】			
【識別番号】	000003296		
【氏名又は名称】	電気化学工業株式会社		
【代表者】	晝間 敏男		
【手数料の表示】			
【予納台帳番号】	028565		
【納付金額】	21,000円		
【提出物件の目録】			
【物件名】	特許請求の範囲 1		
【物件名】	明細書 1		
【物件名】	要約書 1		

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

3 ～ 15 μm 、0.5 ～ 1.5 μm 、0.3 μm 以下のそれぞれの領域に極大値を有し、各々の領域の粒子含有率が、体積基準でそれぞれ40 ～ 70 %、25 ～ 40 %、0.5 ～ 20 %であり、酸素量が0.5 ～ 1.5 質量%であることを特徴とする窒化アルミニウム粉末。

【請求項 2】

請求項 1 記載の窒化アルミニウム粉末と焼結助剤を含む混合粉末の焼結体からなり、熱伝導率が190 W/m・K以上、（焼結前の成形体寸法－焼結後の焼結体寸法）／（焼結前の成形体寸法）の百分率で示される収縮率が15 %以下であることを特徴とする窒化アルミニウム焼結体。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 窒化アルミニウム粉末及び窒化アルミニウム焼結体

【技術分野】

【0001】

本発明は、窒化アルミニウム粉末及び窒化アルミニウム焼結体に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、パワーモジュール等に利用される回路基板は高集積化に伴い半導体素子から発生する熱も増加する傾向にある。これを効率よく放散させるため、様々な方法が検討され、アルミナ、ベリリア、窒化珪素、窒化アルミニウム等のセラミックスが利用されてきた。その中で、窒化アルミニウムは、高熱伝導率、高絶縁性、無害性などの点で好適な材料であることに加え、最近では耐プラズマ性やシリコンに近い熱膨張係数を有していることにも注目され、半導体製造装置の各種治具などとして、単体、金属ヒーターへの埋め込み、金属への固定などの形態で使用されている。これらのいずれの使用形態にあっても、平行度が高く、反りの少ない窒化アルミニウム焼結体が望まれている。

【0003】

従来、窒化アルミニウム焼結体製造用窒化アルミニウム粉末としては、アルミナ還元法、金属アルミニウム粉末の直接窒化法が一般的に使用されているが、一長一短がある。アルミナ還元法で得られる窒化アルミニウム粉末は、直接窒化法に比べ粒径が均一であるため、焼結し易く高熱伝導率の焼結体を得られやすいが、焼結時の収縮率が大きく、コスト高となる。これに対し、直接窒化法は、製造が容易で安価であるが、粉碎工程を経るため、得られた窒化アルミニウム粉末には酸素などの不純物が増加し、熱伝導率はアルミナ還元法よりも高くすることが難しい。また、いずれの製造法で得られた窒化アルミニウム粉末であっても、窒化アルミニウム焼結体の更なる高熱伝導率化と焼結時の収縮率の低減化を十分に両立できなかった。窒化アルミニウム焼結体の平行度と反りは、焼結時の収縮率に影響を受けるので、その観点にたった窒化アルミニウム粉末も既に提案されているが（例えば特許文献1）、まだ改善の余地があった。

【特許文献1】 特許第3403500号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、窒化アルミニウム焼結体の高熱伝導率化と焼結時の収縮率の低減化とを更に両立させることができる窒化アルミニウム粉末と窒化アルミニウム焼結体を提供することであり、例えば熱伝導率が $190\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上で、焼結時の収縮率が15%以下である窒化アルミニウム焼結体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

すなわち、本発明は、 $3\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ 、 $0.5\sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以下のそれぞれの領域に極大値を有し、各々の領域の粒子含有率が、体積基準でそれぞれ40～70%、25～40%、0.5～20%であり、酸素量が0.5～1.5質量%であることを特徴とする窒化アルミニウム粉末である。

【0006】

また、本発明は、上記窒化アルミニウム粉末と焼結助剤を含む混合粉末の焼結体からなり、熱伝導率が $190\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上、 $(\text{焼結前の成形体寸法}-\text{焼結後の焼結体寸法})/(\text{焼結前の成形体寸法})$ の百分率で示される収縮率が15%以下であることを特徴とする窒化アルミニウム焼結体である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明者らは、熱伝導率が $190\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上で、焼結時の収縮率が15%以下である窒化アルミニウム焼結体を製造するための窒化アルミニウム粉末の粒度構成と酸素量について

て種々検討したところ、例えば上記直接窒化法において、金属アルミニウム粉末を窒素雰囲気中の高温の炉内に噴霧して窒化させ、得られた窒化アルミニウム粉末を粉砕することなく分級して種々の粒度分布を持った窒化アルミニウム粉末を製造しておき、それらを適宜組み合わせることで特定の粒度構成にしてやると、熱伝導率が高まり、しかも焼結時の収縮率が小さくなることを見いだしたものである。

【0008】

本発明で使用する窒化アルミニウム粉末は、金属アルミニウム粉末を窒素雰囲気中の高温の炉内に噴霧し窒化して製造された窒化アルミニウム粉末であることが好ましく、特に1850℃以上に加熱された窒素雰囲気を有する反応管の頂部から、金属アルミニウム粉末を噴射し窒化して製造されたものであることが好ましい。この詳細は、例えば特開2003-119010号公報に記載されている。この方法で製造された窒化アルミニウム粉末を、例えば遠心力式風力分級機の設定条件を変更すると、粒度構成と酸素量の異なる数種の窒化アルミニウム粉末を得ることができるので、これらを粒度構成と酸素量を考慮して適宜配合すれば、本発明の窒化アルミニウム粉末を得ることができる。

【0009】

従来のアルミナ還元法又は直接窒化法で製造された窒化アルミニウム粉末は、本発明の窒化アルミニウム粉末を調製するための一成分として使用することができても、アルミナ還元法では10 μm 以上の粒子を製造することは困難であり、直接窒化法では酸素量が高くなるなどの理由によって、それ単独では本発明の窒化アルミニウム粉末を製造することができない。

【0010】

本発明において、粒度分布は体積分布の頻度と累積値を測定できるレーザー回折法によって測定することができる。本発明の窒化アルミニウム粉末は、3～15 μm （以下、「粗粉」ともいう。）、0.5～1.5 μm （以下、「中粉」ともいう。）、0.3 μm 以下（以下、「微粉」ともいう。）の領域に極大値を有している。これらの極大値は体積分布の頻度によって求めることができ、また粒子含有率はそれぞれの領域における累積値によって求めることができる。

【0011】

粗粉の極大値が、15 μm を超えると焼結性に悪影響するため、熱伝導率が向上せず、逆に3 μm より細くなると焼結性は良いが、焼結時の収縮率が大きくなる。粗粉の割合が、40%未満では焼結時の収縮率が大きくなり、70%を超えると焼結性に悪影響を及ぼすため、熱伝導率が向上しない。特に好ましくは、粗粉の極大値が5～10 μm であり、その粒子含有率が50～65%である。

【0012】

中粉の極大値が、1.5 μm より大きくなると、粗粉の極大値と粒径が近くなるため、焼結性に悪影響して熱伝導率が向上せず、また極大値が0.5 μm より小さくなると、微粉の極大値と粒径が近くなるため、焼結時の収縮率が大きくなり、しかも酸素量の増大によって高熱伝導性の発現に悪影響する。中粉の割合が、25%未満では焼結性に悪影響を及ぼし、40%を超えると焼結時の収縮率が大きくなる。特に好ましくは、中粉の極大値が1.3～0.8 μm であり、その粒子含有率が25～35%である。

【0013】

微粉の極大値が0.3 μm より大きくなると、中粉の極大値と粒径が近くなるため、焼結時の収縮率が大きくなる。微粉の割合が、20%を超えると酸素量が増大し熱伝導率に悪影響を及ぼす。0.5%未満では微粉を存在させる効果が小さくなり、焼結時の収縮率が大きくなる。特に好ましくは、微粉の極大値が0.25～0.05 μm であり、その粒子含有率が5～15%である。

【0014】

上記粗粉、中粉、微粉の合計は100%であることが好ましいが、必ずしもそのように必要はなく、上記粒子含有率を満たす限り、これら以外の窒化アルミニウム粉末を含有させることもできる。本発明の窒化アルミニウム粉末は、酸素量が0.5～1.5質量%であ

る。1.5質量%よりも多いと、焼結性に悪影響して熱伝導率が向上せず、また0.5質量%よりも少なくても焼結性に悪影響を及ぼす。

【0015】

本発明の窒化アルミニウム焼結体は、本発明の窒化アルミニウム粉末と焼結助剤を含む混合粉末を焼結したものである。本発明で使用される焼結助剤としては、例えばアルカリ土類金属の化合物、遷移金属の化合物を好適例としてあげることができる。具体的には、アルカリ土類金属（Ca、Ba、Sr等）及び遷移金属（Y、La、Sc、Pr、Ce、Nd、Gd等）の酸化物、フッ化物、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩等であり、中でも酸化イットリウム、酸化カルシウムが好ましい。これらの焼結助剤は、窒化アルミニウム粉末の酸素すなわちアルミニウム酸化物と反応し複合酸化物の液相（例えば $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3 \cdot 2Al_2O_3$ 等）を形成し、この液相が焼結体の高密度化をもたらし、同時に窒化アルミニウム粒子中の不純物である酸素等を抽出し、結晶粒界の酸化物相として偏析させることによって高熱伝導化をもたらす。焼結助剤の使用量が少ないと液相焼結が不十分であり、逆に多いと結晶粒界の割合が多くなり、いずれの場合も熱伝導率が増大しない。本発明においては、焼結助剤の使用量は、窒化アルミニウム粉末100質量部あたり1～5質量部であることが好ましい。

【0016】

窒化アルミニウム粉末と焼結助剤の混合には、例えばボールミル、ロッドミル等が使用される。混合粉末はそのまま成形してもよく、また例えばスプレードライヤー法、転動造粒法等によって造粒してから成形してもよい。成形は、例えば乾式プレス成形法、冷間等方圧プレス成形法（CIP法）等の単独又は組み合わせて行うことができる。乾式プレス成形のプレス圧は50～300MPa、特に100～250MPaであることが好ましい。乾式プレス成形法、CIP法のいずれの場合においても、必要に応じて有機バインダーを使用する。さらには、窒化アルミニウム粉末、焼結助剤、有機バインダー、必要に応じて可塑剤、分散剤等を混合し、この混合物を押出成形又はドクターブレード成形等によっても行うことができる。

【0017】

有機バインダーとしては、例えばポリビニルブチラール、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート、メチルセルロース、ポリエチレン、ワックス等を用いることができる。有機バインダーを用いたときは、焼結する前に、窒素ガスや空気等の気流中、350～700℃で1～10時間加熱し、成形体からそれを除去（脱脂）する。

【0018】

成形体は、次いで焼成される。焼成は、例えば窒素ガス、アルゴンガス等の非酸化性雰囲気中、1600～1900℃の温度域で、1～10時間、特に2～7時間、保持して行われることが好ましい。焼結温度が1600℃未満であると、焼結不足となり熱伝導率190W/mK以上の窒化アルミニウム焼結体を製造することが困難となる。また、焼結温度が1900℃を超えると、炉内での窒化アルミニウムの蒸気圧が高くなり緻密化が困難となる。保持時間は、上記温度範囲内において、焼結体密度を98%以上にすることができる最も短い時間であることが好ましい。これは、焼結体密度が98%以上となる温度領域にて長時間焼成すると、AlN粒子が必要以上に粒成長して粗大粒子となり、これにより2粒子界面の体積が3重点に比べて相対的に小さくなり、粒界相がAlNの2粒子界面よりも3重点に多く偏析してしまい、更には焼結体表面にアルミニウム複合酸化物の液相が染み出してしまうからである。

【実施例】

【0019】

実施例1～16 比較例1～13

1950℃に保持された窒素ガス雰囲気中の反応管の頂部から、金属アルミニウム粉末（純度99.97質量%、平均粒径 $25\mu m$ ）を2kg/hrの条件にて、窒素ガスをキャリアガスとし噴霧する一方、反応ガスとしての窒素ガス量を、上記キャリアガスの窒素ガス量との合計量で200l/min供給し、窒化アルミニウム粉末を合成し、それを炉体下

部よりブロワーで吸引し、バグフィルターによって捕集した。

【0020】

この窒化アルミニウム粉末を遠心力式風力分級機により分級し、粒度構成と酸素量の異なる種々の窒化アルミニウム粉末を得た。すなわち、酸素量が0.4～0.8質量%で粒度が3～15 μm である種々の粗粉（分級収率10～20%）、酸素量0.9～1.8質量%で粒度が0.5～1.5 μm である種々の中粉（分級収率50～70%）、酸素量が1.8～2.6質量%で粒度が0.3 μm 以下である種々の微粉を製造した。これらの粉末を適宜組み合わせ、表1、表2に示すように、3～15 μm に極大値P1、0.5～1.5 μm に極大値P2、0.3 μm 以下に極大値P3有し、酸素量の異なる窒化アルミニウム粉末を種々調製した。

【0021】

得られた窒化アルミニウム粉末100質量部に対し、表1、表2に示す焼結助剤（試薬1級、平均粒径約0.7 μm ）を各質量部、有機系バインダー（ポリアクリレート系）3質量部を加え、メタノールを分散媒とした湿式ボールミルで3時間混合し、ろ過・乾燥した後、200MPaの圧力でプレス成型して50×50×5mmの成形体とし、以下に従い、（1）成形体の相対密度を測定した。ついで、それを窒化硼素（BN）製の坩堝に入れ、窒素ガス中で600℃×2時間加熱して脱脂した後、焼成炉に移し、窒素ガス雰囲気中で1780℃×6時間の常圧焼結を行って窒化アルミニウム焼結体を製造した。これについて、（2）焼結体の相対密度、（3）熱伝導率を測定し、更に（4）焼結時の収縮率を以下に従って測定した。それらの結果を表1、表2に示す。

【0022】

（1）成形体の相対密度：窒化アルミニウム粉末と焼結助剤との合計質量を、窒化アルミニウム成形体の体積で除し、更にこの値を、焼結助剤の含有量を加味した窒化アルミニウム焼結体の理論密度で除して求めた。なお、窒化アルミニウム粉末と焼結助剤の質量は、原料調整時の使用量から求めた。

（2）焼結体の相対密度：アルキメデス法により求めた焼結体密度から、焼結助剤の含有量を加味した窒化アルミニウム焼結体の理論密度で除して求めた。

（3）焼結体の熱伝導率：円板試験体（直径25mm×1.5mm）を作製し、レーザーフラッシュ法熱定数測定装置（真空理工社製「TC-7000」）を用いて測定した。

（4）焼結時の収縮率：成形体及び焼結体の最長方向（例えば、矩形であれば対角線方向、楕円形であれば長軸方向）を測定し、任意4方向の長さの平均値を求め、収縮率（%）＝（焼結前の成形体寸法－焼結後の焼結体寸法）×100／（焼結前の成形体寸法）、により算出した。

【0023】

なお、粒度分布は、レーザー回折散乱法測定装置（ベックマンコールター社製「LS-230」）を用い、また酸素量は、HORIBA社製酸素／窒素同時分析装置を用いて測定した。

【0024】

	窒化アルミニウム粉末							焼結助剤		成形体	窒化アルミニウム焼結体		
	極大値P 1 μ m	極大値P 2 μ m	極大値P 3 μ m	極大値P 1 %	極大値P 2 %	極大値P 3 %	酸素量 質量%	種類	添加量 質量部		相対密度 %	収縮率 %	熱伝導率 W/m・K
実施例1	15	1	0. 1	60	30	10	0. 87	Y2O3	3	70	100	12	205
実施例2	10	1	0. 1	60	30	10	0. 96	Y2O3	3	68	100	13	202
実施例3	3	1	0. 1	60	30	10	1. 11	Y2O3	3	66	100	14	200
実施例4	10	1	0. 1	70	25	5	0. 80	Y2O3	3	69	100	12	205
実施例5	10	1	0. 1	40	40	20	1. 26	Y2O3	3	66	100	15	200
実施例6	10	0. 5	0. 1	60	30	10	1. 09	Y2O3	3	69	100	12	201
実施例7	10	1	0. 1	60	30	10	0. 96	Y2O3	3	71	100	12	205
実施例8	10	1. 5	0. 1	60	30	10	0. 82	Y2O3	3	70	100	13	207
実施例9	10	1	0. 1	59. 5	40	0. 5	0. 81	Y2O3	3	69	100	14	210
実施例10	10	1	0. 1	55	25	20	1. 15	Y2O3	3	68	100	15	205
実施例11	10	1	0. 3	60	30	10	0. 86	Y2O3	3	69	100	13	206
実施例12	10	1	0. 15	60	30	10	0. 94	Y2O3	3	71	100	12	200
実施例13	3	0. 5	0. 15	40	40	20	1. 50	Y2O3	5	65	100	15	195
実施例14	15	1. 5	0. 3	70	29	1. 0	0. 50	Y2O3	1	70	100	12	211
実施例15	3	0. 5	0. 15	40	40	20	1. 50	CaO	5	65	100	15	195
実施例16	15	1. 5	0. 3	70	29	1. 0	0. 50	CaO	1	70	100	12	209

【表 2】

	窒化アルミニウム粉末							焼結助剤		成形体	窒化アルミニウム焼結体		
	極大値P1 μm	極大値P2 μm	極大値P3 μm	極大値P1 %	極大値P2 %	極大値P3 %	酸素量 質量%	種類	添加量 質量部		相対密度 %	収縮率 %	熱伝導率 W/m・K
比較例1	20	1	0.1	60	30	10	0.88	Y2O3	3	73	90	—	—
比較例2	2	1	0.1	60	30	10	1.12	Y2O3	3	58	99	16	187
比較例3	10	1	0.1	80	15	5	0.73	Y2O3	3	67	95	—	—
比較例4	10	1	0.1	30	60	10	1.18	Y2O3	3	65	99	16	187
比較例5	10	2	0.1	60	30	10	0.81	Y2O3	3	70	97	—	—
比較例6	10	0.3	0.1	60	30	10	1.12	Y2O3	3	69	99	16	185
比較例7	10	1	0.1	70	20	10	0.88	Y2O3	3	69	97	—	—
比較例8	10	1	0.1	40	50	10	1.11	Y2O3	3	68	99	16	188
比較例9	10	1	0.4	60	30	10	0.85	Y2O3	3	69	99	16	189
比較例10	10	1	0.1	70	29.8	0.2	0.73	Y2O3	3	70	99	16	187
比較例11	10	1	0.1	45	25	30	1.38	Y2O3	3	68	99	17	189
比較例12	3	0.5	0.15	35	40	25	1.59	Y2O3	5	63	99	16	180
比較例13	15	1.5	0.3	85	14.8	0.2	0.42	Y2O3	1	68	89	—	—

【産業上の利用可能性】

【 0 0 2 6 】

本発明の窒化アルミニウム粉末は、窒化アルミニウム焼結体製造用原料、樹脂又はゴムの充填材などとして使用される。また、本発明の窒化アルミニウム焼結体は、構造部材、放熱基板、回路基板のセラミックス基板などとして使用される。とくに、電気自動車用途等のモジュールのセラミックス基板として好適である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】窒化アルミニウム焼結体の高熱伝導率化と焼結時の収縮率の低減化とを更に両立させることができる窒化アルミニウム粉末と窒化アルミニウム焼結体を提供する。

【解決手段】 $3 \sim 15 \mu\text{m}$ 、 $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 、 $0.3 \mu\text{m}$ 以下のそれぞれの領域に極大値を有し、各々の領域の粒子含有率が、体積基準でそれぞれ $40 \sim 70\%$ 、 $25 \sim 40\%$ 、 $0.5 \sim 20\%$ であり、酸素量が $0.5 \sim 1.5$ 質量％であることを特徴とする窒化アルミニウム粉末。上記窒化アルミニウム粉末と焼結助剤を含む混合粉末の焼結体からなり、熱伝導率が $190 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上、 $(\text{焼結前の成形体寸法} - \text{焼結後の焼結体寸法}) / (\text{焼結前の成形体寸法})$ の百分率で示される収縮率が 15% 以下であることを特徴とする窒化アルミニウム焼結体。

【選択図】 なし

出願人履歴

0 0 0 0 0 3 2 9 6

20001204

住所変更

東京都千代田区有楽町 1 丁目 4 番 1 号

電気化学工業株式会社